

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
21. Dezember 2000 (21.12.2000)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 00/77080 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08J 5/22, B01D 69/12 (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): UNIVERSITÄT STUTTGART INSTITUT FÜR PHYSIKALISCHE ELEKTRONIK [DE/DE]; Pfaffen Waldring 47, D-70569 Stuttgart (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/03911 (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KERRES, Jochen [DE/DE]; Astenweg 11, D-73760 Ostfildern (DE). NI-COLOSO, Norbert [DE/DE]; Am Krappen 52, D-35037 Marburg (DE).
- (22) Internationales Anmeldedatum: 2. Mai 2000 (02.05.2000)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch (81) Bestimmungsstaaten (national): BR, CA, JP, US.
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
- (30) Angaben zur Priorität: 199 19 988.4 30. April 1999 (30.04.1999) DE

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: PROTON-CONDUCTING CERAMICS/POLYMER COMPOSITE MEMBRANE FOR THE TEMPERATURE RANGE UP TO 300 °C

(54) Bezeichnung: PROTONENLEITENDE KERAMIK-POLYMER-KOMPOSITMEMBRAN FÜR DEN TEMPERATURBEREICH BIS 300 °C

(57) Abstract: The invention relates to a composite membrane that consists of organic functional polymers and ceramic nanoparticles (1 - 100 nm), except for phyllosilicates and tectosilicates, with intercalating water and/or a high surface concentration in acidic/alkaline groups (for example hydroxyl) and water. The use of such particles allows a sufficiently high mechanical stability of the composite material and a stabilization of the proton concentration in the membrane that is necessary for the conductivity up to an operating temperature of 300 °C. The inventive composite material is characterized by the interfaces that are formed in the microheterogeneous mixture between the polymer and the ceramic powder. Said interfaces, if formed in a sufficiently high quantity (high phase share of nanoscale particles) allow a transport of the protons at a low pressure and at temperatures of more than 100 °C. If the polymer/ceramic particle boundary layer is modified by means of boundary groups that have different polarities, preferably at the polymer skeleton, the local establishment of equilibrium and thus the binding strength of the proton charge carriers is influenced. This effect can be used, for example for alcohol/water mixtures as a fuel, to reduce the MeOH passage (Me = CH₃, C₂H₅, C₃H₇, ...) across the membrane, which is especially important for the development of efficient direct methanol fuel cells. In addition to its use in fuel cells, the inventive membrane can also be used in the field of energy and process technology, in which water vapor is produced or required in addition to electric current or in which (electro)chemically catalyzed reactions are carried out at increased temperatures at a pressure that ranges from the atmospheric pressure to elevated working pressures or that are carried out in a water vapor atmosphere. The invention further relates to a method for producing and processing such a composite membrane.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Kompositmembran aus organischen Funktionspolymeren und keramischen Nanoteilchen (1-100 nm), ausgenommen Schicht- und Gerüstsilicate, mit intercaliertem Wasser und/oder hoher Oberflächenkonzentration an aciden/basischen Gruppen (z.B. Hydroxyl) und Wasser. Die Verwendung derartiger Partikel ermöglicht neben einer ausreichend hohen mechanischen Stabilität des Kompositwerkstoffs eine Stabilisierung der für die Leitfähigkeit notwendigen Protonenkonzentration in der Membran bis zu Einsatztemperaturen von 300 °C. Wesentlich sind die sich in der mikroheterogenen Mischung ausbildenden Grenzflächen zwischen Polymer und Keramikpulver, die bei ausreichend hoher Anzahl (hoher Phasenanteil nanoskaliger Teilchen) Protonentransport bei geringen Druck und Temperaturen oberhalb 100 °C erlauben. Modifikation der Polymer/Keramikpartikel-Randschicht anhand unterschiedlich polarer Randgruppen, bevorzugt am Polymergerüst, beeinflusst die lokale Gleichgewichtseinstellung und damit Bindungsstärke der protonischen Ladungsträger. Damit ergibt sich z.B. bei Alkohol-Wassermischungen als Brennstoff die Möglichkeit, den MeOH -Durchtritt (Me=CH₃, C₂H₅, C₃H₇, ...) durch die Membran zu verringern, was insbesondere für die Entwicklung effizienterer Direktmethanol-Brennstoffzellen von Bedeutung ist. Als Einsatzgebiete eröffnen sich ausser Brennstoffzellen auch die Bereiche in der Energie- und Prozesstechnik, bei denen neben elektrischem Strom Wasserdampf erzeugt oder benötigt wird oder (electro-) chemisch katalysierte Reaktionen bei erhöhten Temperaturen von atmosphärischen Normdruck bis erhöhten Arbeitsdrücken und/oder unter Wasserdampf-Atmosphäre durchgeführt werden. Die Erfindung betrifft weiterhin Verfahren zur Herstellung und Verarbeitung einer solchen Kompositmembran.

WO 00/77080 A1



Veröffentlicht:

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Protonenleitende Keramik-Polymer-Kompositmembran für den Temperaturbereich bis 300 °C

Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft eine Kompositmembran aus organischen Funktionspolymeren und keramischen Nanoteilchen (1 -100 nm), ausgenommen Schicht - und Gerüstsilicate, mit intercaliertem Wasser und/oder hoher Oberflächenkonzentration an aciden/basischen Gruppen (z.B. Hydroxyl) und Wasser. Die Verwendung derartiger Partikel ermöglicht neben einer ausreichend hohen mechanischen Stabilität des Kompositwerkstoffs eine Stabilisierung der für die Leitfähigkeit notwendigen Protonenkonzentration in der Membran bis zu Einsatztemperaturen von 300 °C. Wesentlich sind die sich in der mikroheterogenen Mischung ausbildenden Grenzflächen zwischen Polymer und Keramikpulver, die bei ausreichend hoher Anzahl (hoher Phasenanteil nanoskaliger Teilchen) Protonentransport bei geringen Druck und Temperaturen oberhalb 100 °C erlauben. Modifikation der Polymer/Keramikpartikel-Randschicht anhand unterschiedlich polarer Randgruppen, bevorzugt am Polymergerüst, beeinflusst die lokale Gleichgewichtseinstellung und damit Bindungsstärke der protonischen Ladungsträger. Damit ergibt sich z.B. bei Alkohol-Wassermischungen als Brennstoff die Möglichkeit, den MeOH -Durchtritt ($\text{Me}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \dots$) durch die Membran zu verringern, was insbesondere für die Entwicklung effizienterer Direktmethanol-Brennstoffzellen von Bedeutung ist. Als Einsatzgebiete eröffnen sich außer Brennstoffzellen auch die Bereiche in der Energie- und Prozeßtechnik, bei denen neben elektrischem Strom Wasserdampf erzeugt oder benötigt wird oder (elektro-)chemisch katalysierte Reaktionen bei erhöhten Temperaturen von atmosphärischem Normaldruck bis erhöhten Arbeitsdrücken und oder unter Wasserdampf-Atmosphäre durchgeführt werden. Die Erfindung betrifft weiterhin Verfahren zur Herstellung und Verarbeitung einer solchen Kompositmembran.

Stand der Technik

Bei bekannten protonenleitenden Membranen (z.B. Nafion), die gezielt für Brennstoffzellenanwendungen entwickelt wurden, handelt es sich i.d.R. um fluorkohlenwasserstoff-basierende Membranen, die einen sehr hohen Gehalt bis zu

20% an Wasser in ihrem Membrangerüst besitzen. Die Leitung der Protonen basiert auf dem Grotthus-Mechanismus, nach dem in sauren Medien Protonen, in alkalischen Lösungen Hydroxylionen, als Ladungsträger auftreten. Es besteht eine über Wasserstoffbrückenbindungen vernetzte langreichweite Struktur, die den eigentlichen Ladungstransport ermöglicht. Das bedeutet, daß das in der Membran vorhandene Wasser eine tragende Rolle beim Ladungstransport spielt: Ohne dieses zusätzliche Wasser findet in diesen kommerziell erhältlichen Membranen kein nennenswerter Ladungstransport durch die Membran mehr statt, sie verliert ihre Funktion. Andere, neuere Entwicklungen, die anstelle des Fluorkohlenwasserstoffgerüsts mit Phosphatgerüsten arbeiten, benötigen ebenfalls Wasser als zusätzlichen Netzbildner (Alberti et. al., SSPC9, Bled, Slowenien, 17.-21.8.1998, Extended Abstracts, S. 235). Die Zugabe kleinster SiO_2 -Partikel zu o.g. Membranen (Antonucci et. al., SSPC9, Bled, Slowenien, 17.-21.8.1998, Extended Abstracts, S. 187) führt zwar zu einer Stabilisierung der Protonenleitung bis 140 °C, allerdings nur unter 4,5 bar Druck Betriebsbedingungen. Ohne erhöhten Arbeitsdruck verlieren auch diese (und ähnliche) Kompositmembranen oberhalb 100 °C ihr Wassernetzwerk und trocknen aus.

Ein wesentlicher Nachteil aller o. g. Membrantypen ist daher, daß sie selbst unter optimalen Betriebsbedingungen nur für Anwendungstemperaturen bis max. 100 °C geeignet sind.

Erfindungsbeschreibung

Durch die Erfindung werden Komposit-Materialien bereitgestellt, die für Anwendungen in der Technik, speziell der Energietechnik und hier insbesondere für Brennstoffzellen im Mittel- und Hochtemperaturbetrieb (Temperatur oberhalb 100 °C), geeignet sind und bis zu Temperaturen von 300 °C eine ausreichende Protonenleitfähigkeit besitzen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Material gelöst, das aus einer Polymerkomponente und einer temperatur- und korrosionsstabilen, wasserhaltigen und nanoskaligen anorganischen (oxidischen) Komponente besteht, ausgeschlossen Gerüst- und Schichtsilicate. Im Vergleich zu konventionellen polymerelektrolyt-basierten Materialien ist die Funktionsfähigkeit des Materials (Protonentransport) eng mit der keramischen Komponente verknüpft, was im Sinne eines einfachen

Perkolationsansatzes einen Volumenanteil > Perkolationsgrenze (ca. 30 %) des Systems bzw. der Keramikkomponente erfordert (bei nichtidealen Teilchen, z.B. Nichtkugelförmigen, elongierten Teilchen wird diese Grenze i.a. zu weit niedrigeren Werten verschoben).

Als Polymerkomponente können alle Polymere eingesetzt werden, die eine gute Temperaturbeständigkeit aufweisen. Temperaturbeständige schwach anionen- oder protonenleitende Polymere wie z.B. Polybenzimidazol (PBI) sind vorteilhaft, jedoch nicht zwingend erforderlich. Gleiches gilt für schwach elektronisch leitende Polymere (Randbedingung: elektronische Leitfähigkeit mindestens 1-2 Größenordnungen geringer als Protonenleitfähigkeit). Alle letztgenannten Materialien sind Materialien mit einer weiten Bandlücke, typischerweise in der Größenordnung $E_g > 2$ eV.

Im folgenden sind die einsetzbaren Komponenten und damit auch deren möglichen Kombinationen näher beschrieben.

Einsetzbare Polymere:

- 1 Alle temperaturbeständigen unfunktionalisierten Polymere, insbesondere:
 - Arylhauptkettenpolymere (z. B. Polyethersulfone, Polyetherketone, Polyphenylenoxide, Polyphenylensulfide)
 - Hetarylhauptkettenpolymere (z. B. Polybenzimidazole, Polyimidazole, Polypyrazole, Polyoxazole, ...)
- 2 Ionomere mit SO_3H -, COOH -, PO_3H_2 -Kationenaustauscherguppen und vorzugsweise einem Aryl- oder Hetaryl-Backbone
- 3 Ionomere mit Anionenaustauscherguppierungen NR_3+X - ($\text{R}=\text{H}$, Aryl, Alkyl, $\text{X}=\text{F}$, Cl , Br , I)
- 4 Vorstufe der Ionomeren mit beispielsweise SO_2Cl -, SO_2NR_2 -, $-\text{CONR}_2$ -, etc. Gruppierungen oder NR_2 -Gruppierungen ($\text{R}=\text{H}$, Aryl, Alkyl)
- 5 Ionomerblends
- 6 Polymere mit sauren und anderen funktionellen Gruppen auf derselben Polymerhauptkette

Die Polymere und Polymerblends können dabei noch zusätzlich kovalent vernetzt sein.

Verwendungsfähige keramische Materialien

Die (anorganisch)-keramische Komponente des Komposites besteht zum wesentlichen Teil aus einem wasserhaltigen stoichiometrischen oder

nichtstöchiometrischen Oxid $M_xO_y \cdot n H_2O$ (oder einer Mischung von Oxiden), wobei M die Elemente Al, Ce, Co, Cr, Mn, Nb, Ni, Ta, La, V und W darstellt. Nicht Inhalt des Patents sind keramische Komponenten, die SiO_2 als überwiegenden Bestandteil enthalten. Alle keramischen Stoffe liegen in Form von nanokristallinen Pulvern (1 - 100 nm) vor, die Oberfläche von $> 100 m^2/g$ aufweisen. Die bevorzugte Teilchengröße liegt bei 10 - 50 nm. Wesentlich für die hohe Protonenbeweglichkeit sind ihr hoher Wassergehalt (größer 10 bis 50 wt%) und die hinreichende Acidität oder Basizität der Oberflächen-Gruppen (-OH). Vorteilhaft ist die Ausbildung von wasserhaltigen Schichtstrukturen im Volumen einiger der o.a. Oxide, da dann auch im Volumen eine hohe Protonenbeweglichkeit und Protonenpufferkapazität vorliegt. Als prototypisches Material sei protonenausgetauschtes β -Aluminiumoxid genannt (und Mischungen mit diesem Material). Neben den o. a. Materialien sind auch Carbonate und Hydroxycarbonate bzw. deren Mischung mit den Oxiden verwendungsfähig. Weiterhin einsetzbar sind die bei höheren Temperaturen ($300 < T < 700 \text{ } ^\circ C$) protonenleitenden perowskitischen Oxide als Komponente für ein ternäres Komposit Oxid 1/Polymer/Oxid2, was eine Erhöhung der Einsatztemperatur ermöglicht. Letztere wird allein durch Zersetzungstemperatur der eingesetzten Polymerkomponente begrenzt, i.e im Falle von optimierten Thermoplasten $T < 700 \text{ } ^\circ C$. Für das Element Al als Hauptbestandteil der keramischen Komponente ergeben sich Aluminiumoxidverbindungen, die bis zu 35 wt% Wasser enthalten können (die Tabelle im Anhang listet typische Zusammensetzungen für die Aluminate, sowie ihre thermophysikalischen Eigenschaften auf). Für V und W ergeben sich analoge Oxidkomponenten bzw. Vorstufen aus Heteropolysäuren oder gelartigen Verbindungen und die die o.a. notwendigen strukturellen Eigenschaften besitzen. Besonders vorteilhafte Compositeigenschaften ergeben sich, wenn vorzugsweise Keramikpulver aus Bayerit, Pseudoböhmit oder protonenausgetauschtem β -Aluminat sowie Mischoxide mit WO_x ($2 < x < 3,01$), V_2O_5 oder MnO_2 mit bis zu 40 wt% Wasser als weiterer Komponente verwendet werden.

Bei Einsatz dieser letztgenannten Materialien steigt die Temperaturstabilität des Kompositwerkstoffs bis auf mindestens $300 \text{ } ^\circ C$ bei einer relativen Feuchte von 60 - 70 % an. Erhöhung der Luftfeuchtigkeit und / oder Erhöhung des Arbeitsdrucks steigert die Anwendungstemperatur bis auf etwa $500 \text{ } ^\circ C$.

Verfahrenstechnische- und Eigenschaftsvorteile gegenüber herkömmlichen Materialien

Vorteile der erfindungsgemäßen Komposite:

- H_2O -Speicherfähigkeit bis 250 -300°C bei Atmosphärendruck (unter erhöhtem Druck bis 500 °C)
- Protonen- bzw. OH^- -Ioneneitung über wasser- und hydroxylhaltige Grenzflächenstruktur bis mindestens 250°C
- Gezielte Variation der lokalen Ladungsträger -Bindungsstärke durch unterschiedlich polare Gruppen am Polymergerüst bzw. an der Keramikpartikel-Oberfläche möglich (Verringerung des Methanoldurchtritts)
- Verbesserte mechanische Stabilität gegenüber keramischen und z .T. auch polymeren protonenleitenden Materialien
- Leichte Verformbarkeit, insbesondere zur Herstellung von Formkörpern, z. B. Rohre, Tiegel, Halbzeuge, wie sie in der SOFC, Batterien und/oder elektrokatalytischen (Membran-)reaktoren Verwendung finden.
- verringertes wartungs- und regelintensives Wassermanagement im Anlagenbetrieb bei $T > 100$ °C.

Aufgrund der hohen H_2O -Pufferfähigkeit des Kompositwerkstoffs (thermodynamische Eigenschaft des Keramikpulvers) stellen sich die für den Einsatz notwendigen hohen Protonenkonzentration völlig selbstständig ein und können unter reduzierten Drücken einen stabilen Betrieb gewährleisten. Dies eröffnet neuartige Anwendungsfelder für den Einsatz einer solchen Kompositmembran, etwa in wartungsarmen Gassensoren oder wartungsfrei arbeitenden Wasserstoffpumpen in der Anlagentechnik, speziell der Kerntechnik.

- Verwendung von nichtprotonenleitfähigen Polymeren möglich (Grenzfall ausschließlichen Protonentransports über Volumen/Grenzfläche der perkolierenden Oxidpartikel)
- mechanisches Eigenschaftsprofil einer Keramik wie thermomechanische Festigkeit, erhöhte Schlagzähigkeit und Härte, aber Fertigungsverfahren von Polymerwerkstoffen, extrudieren, foliengießen, tiefziehen, etc...
- niedriger Wasserpartialdruck bei Betriebstemperaturen über 120 °C, damit geringe Degradationstendenz
- Alle Komponenten der Komposite sind kommerziell verfügbar und preiswert.

- Die u.a. einfachen Herstellungsverfahren ermöglichen leichtes Up-Scaling für die Massenproduktion.

Zur Herstellung und zur Verarbeitung eines derartigen Kompositmaterials geeignete Verfahren sind:

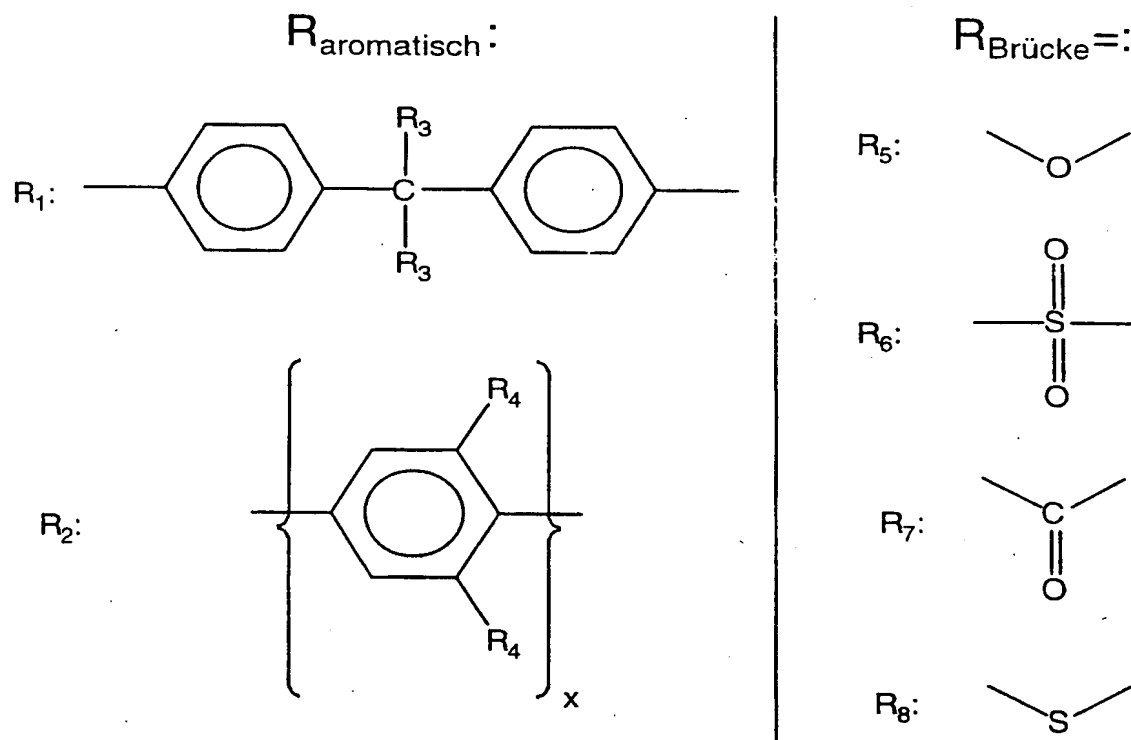
- Foliengießen (Einmischen des Keramikpulvers in eine Polymerlösung, Homogenisieren, Foliengießen, Abdampfen des Lösungsmittels.
- Extrudieren der Polymer/Lösungsmittel/Keramik-Suspension
- Aufsprühen/Auftragen der Polymer/Lösungsmittel/Keramik-Suspension auf einen Support
- Spin-Coating

Die erfindungsgemäßen Polymer/Keramikpartikel-Komposite sind keine Polymerkeramiken im Sinne der Precursor-basierenden Pyrolysekeramiken, die zu SiC, SiCN, SiBCN, Si₃N₄ Misch-Keramiken für Hochtemperaturanwendungen oberhalb 1300 °C führen. Der Begriff „Polymerkeramik,“ wird für Strukturkeramiken (s. o.) verwendet, die durch Pyrolyse aus metallorganischen Verbindungen hergestellt werden. Stichwort: Polysilazane, Polysilane, Polycarbosilane, SiBCN - Keramik, etc.

Patentansprüche:

1. Protonenleitfähiges Polymer/Keramikpartikel-Komposit oder Polymer/Keramikpartikel-Kompositmembran, dadurch gekennzeichnet, daß es aus einem temperaturbeständigen Polymer und einem nanoskaligem Oxid mit intercaliertem Wasser und gleichzeitig hoher Konzentration an acidischen/basischen Oberflächen - OH besteht. Als Nanopartikel verstanden werden Teilchen mit Oberflächen $\gg 20 \text{ m}^2/\text{g}$, entsprechend einem mittleren Durchmesser $\ll 100 \text{ nm}$.
2. Protonenleiter nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß er Mischungsverhältnisse Polymer/Oxid von 99/1 bis 70/30 (in vol%) aufweist.
3. Protonenleiter nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er ein percolierendes Keramikpartikelnetzwerk aufweist, i.e im Sinne eines einfachen Perkulationsansatzes Mischungsverhältnisse Polymer/Oxid von $> 30 \text{ vol\%}$ besitzt. (Grenzfall ausschließlicher Protonenleitung über die percolierenden Keramikpartikel und deren Randschicht zum Polymer).
4. Protonenleiter nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß er eine oder mehrere temperaturstabile, nichtprotonenleitfähige Polymerkomponenten enthält, (Protonenleitung über die percolierenden Partikel und deren Randschicht zum Polymer).
5. Protonenleiter nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Protonenleitfähigkeit $\gg 10^{-5} \text{ S/cm}$ bei $T > 100^\circ \text{C}$ besitzen (elektronische Teilleitfähigkeit um wenigstens 1 Größenordnung geringer, maximal aber von vergleichbarer Größenordnung).
6. Protonenleiter nach den Ansprüchen 1 bis 5 zur Herstellung flächiger Gebilde, insbesondere Folien, Membranen oder (elektro-)katalytischen Elektroden.
7. Protonenleiter nach den Ansprüchen 1 bis 5 zur Herstellung von Rohren und Tiegeln über Extrusion und Preßverfahren.

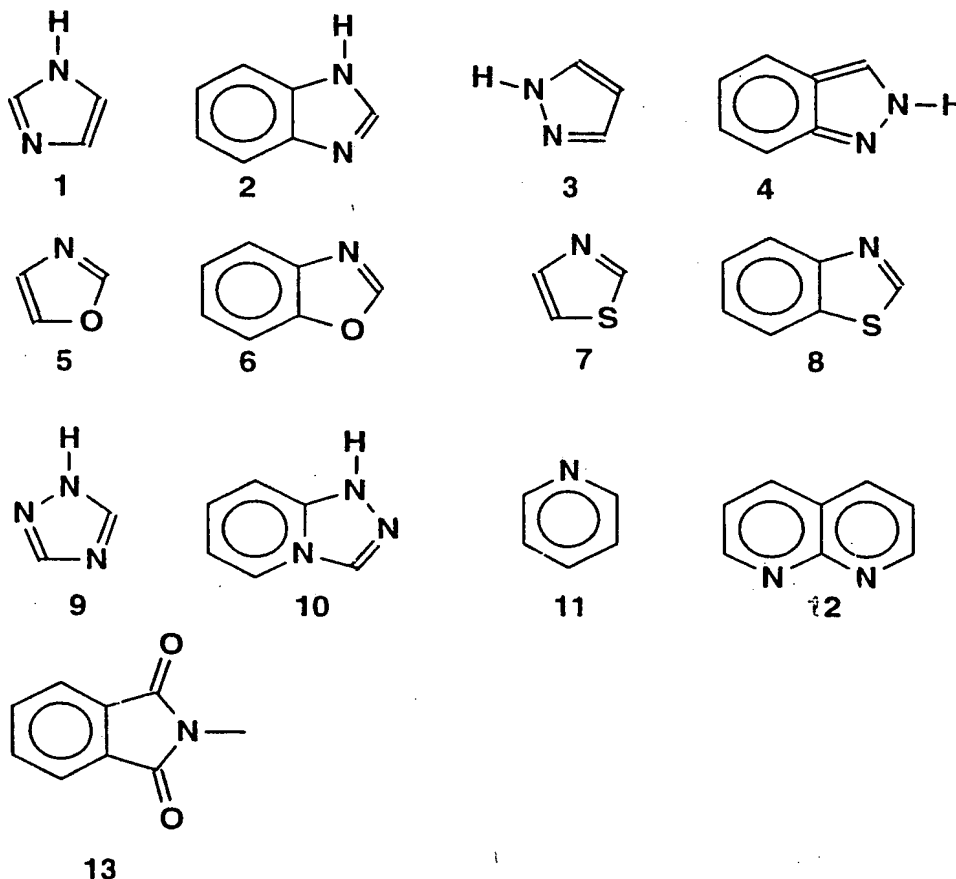
8. Protonenleitfähiges Polymer/Keramikpartikel-Komposit nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß ein hochtemperaturstabiles Polymer eingesetzt wird.
9. Protonenleitfähiges Polymer/Keramikpartikel-Komposit nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Aryl-oder Hetarylhauptkettenpolymer ist.
10. Protonenleitfähiges Polymer/Keramikpartikel-Komposit nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Arylhauptkettenpolymer aus folgenden Bausteinen zusammengesetzt sein kann:



Erfindungsgemäße Aryl-Hauptkettenpolymere sind:

- Poly(etheretherketon) PEEK Victrex® ($[R_5-R_2-R_5-R_2-R_7]_n$; $x=1$, $R_4=H$),
- Poly(ethersulfon) PSU Udel® ($[R_1-R_5-R_2-R_6-R_2-R_5]_n$; $R_2: x=1$, $R_4=H$),
- Poly(ethersulfon) PES VICTREX® ($[R_2-R_6-R_2-R_5]_n$; $R_2: x=1$, $R_4=H$),
- Poly(phenylsulfon) RADEL R® ($[(R_2)_2-R_5-R_2-R_6-R_2]_n$; $R_2: x=2$, $R_4=H$),
- Polyetherethersulfon RADEL A® ($[R_5-R_2-R_5-R_2-R_6]_n-[R_5-R_2-R_6-R_2]_m$; $R_2: x=1$, $R_4=H$, $n/m=0,18$),
- Poly(phenylensulfid) PPS ($[R_2-R_8]_n$; $R_2: x=1$, $R_4=H$)
- Poly(phenylenoxid) PPO ($[R_2-R_5]_n$; $R_4=CH_3$)

11. Protonenleitfähiges Polymer/Keramikpartikel-Komposit nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Hetarylhauptkettenpolymer folgende Bausteine enthalten kann:



Bausteine von Hetarylpolymeren (1 Imidazol, 2 Benzimidazol, 3 Pyrazol, 4 Benzpyrazol, 5 Oxazol, 6 Benzoxazol, 7 Thiazol, 8 Benzthiazol, 9 Triazol, 10 Benzotriazol, 11 Pyridin, 12 Dipyridin, 13 Phtalsäureimid

Als Hetarylpolymeren kommen folgende Polymere in Frage

- Polyimidazole, Polybenzimidazole
- Polypyrazole, Polybenzpyrazole
- Polyoxazole, Polybenzoxazole

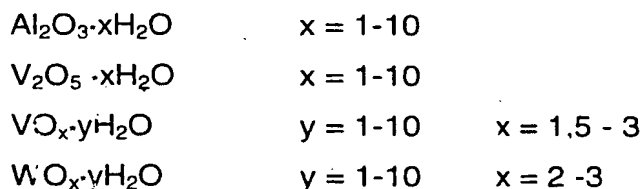
12. Protonenleitfähiges Polymer/Keramikpartikel-Komposit nach den Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer die folgenden Kationenaustauscherguppen aufweisen kann: $-\text{SO}_3\text{M}$, $-\text{PO}_3\text{M}_2$, $-\text{COOM}$, $-\text{B}(\text{OM})_2$

(M=H, einwertiges Metallkation, Ammonium NR_4 mit R=H, Alkyl, Aryl; Vorstufen: SO_2X , COX , PO_3X_2 mit X = F, Cl, Br, J, OR, wobei R=Alkyl, Aryl)

13. Hydroxylionenleitfähiges Polymer/Keramikpartikel-Komposit nach den Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer die folgenden Anionenaustauscherguppen aufweisen kann: NR_4 mit R=H, Alkyl, Aryl, Pyridinium, Imidazolium, Pyrazolium, Sulfonium.

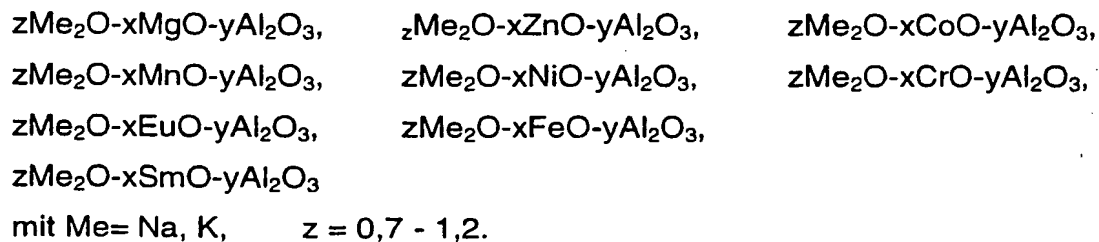
14. Hydroxylionenleitfähiges oder protonenleitfähiges Polymer/Keramikpartikel-Komposit nach den Ansprüchen 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die keramische Komponente ausgewählt ist aus:

- Wasserhaltigen und nanogroßen Partikeln, die OH-Gruppen an ihrer Oberfläche besitzen, vor allem auf Al_2O_3 basierend (Bayerit, Pseudoböhmit, Gibbsit = Hydrargillit, Diaspor, Böhmit), sowie Vanadium- oder Wolfram-basierende Oxide (V_2O_5 , VO_x , WO_x) oder Legierungen aus diesen Oxiden:



- protonierten, ionenaustauschenden Legierungen von Oxiden, die in ihrer ursprünglichen Ausgangszusammensetzung die β -Aluminat-Struktur formen. Diese Verbindungsklasse bildet sich aus den Legierungen der unten aufgezählten Oxide. Die Zusammensetzungsformeln beschreiben die Bereiche, in denen sich die Ausgangsverbindung, die β -Aluminate, bilden.

Als bevorzugte Komponente Me in Me_2O wird Na oder K verwendet. Die hergestellten, Alkali-haltigen Verbindungen müssen, bevor sie für die Membran verwendet werden können, einem Ionenaustausch unterzogen werden. Dabei wird das Alkaliion entfernt und die protonierte Form der β -Aluminate Verbindung hergestellt.



(mit $x = 0,1-10$, $y = 0,1 - 10$), stabil bis ca. 300 °C

Als weitere keramische Pulver kommen Zusammensetzungen in Betracht, die die Komponenten

MgO, ZnO, CoO, MnO, NiO, CrO, EuO, FeO, SmO enthalten.. Weitere geeignete Oxide basieren auf den Elementen

Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Nb, Mo, Ce, Ta, W, Sm, Eu, Gd, Yb, La

Zusätzlich sind die Carbonate wie z. B. $\text{MgCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ und $\text{La}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ sowie Oxycarbonate und die protonenleitenden perowskitischen Oxide wie z. B. Strontium-Barium-Ceroxid, Barium-Calcium-Niobat etc. als keramische Komponenten geeignet.

15. Hydroxylionenleitfähiges oder protonenleitfähiges Polymer/Keramikpartikel-Komposit nach den Ansprüchen 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberflächen-OH-Gruppen durch Wechselwirkung mit weiteren Gruppen, zum Beispiel organischen Verbindungen modifiziert werden.

16. Verfahren zur Herstellung von hydroxylionenleitfähigem oder protonenleitfähigem Polymer/Keramikpartikel-Komposit nach den Ansprüchen 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer und die Nanopartikel in einem Lösungsmittel dispergiert werden, und nach Abdampfen des Lösungsmittels das Komposit entsteht.

17. Verfahren nach den Ansprüchen 1 -16, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer und das Nanopartikel in einem Lösungsmittel dispergiert wird und die Suspension extrudiert wird.

18. Verfahren nach den Ansprüchen 1 -17, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer und das Nanopartikel in einem Lösungsmittel dispergiert wird und die Suspension auf einen Support aufgesprüht oder aufgetragen wird.

19. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel Verwendung finden: N-Methylpyrrolidinon (NMP), N,N-Dimethylacetamid (DMAc), N,N-Dimethylformamid (DMF), Dimethylsulfoxid (DMSO), Sulfolan, Tetrahydrofuran (THF), Glyme, Diglyme, Triglyme, Tetraglyme, Dioxan,

Toluol, Xylol, Petrolether oder beliebige Mischungen dieser Lösungsmittel untereinander.

20. Verwendung der Komposite nach den Ansprüchen 1 -19 in folgenden Anwendungen:

- Brennstoffzellen (Direktmethanol- bzw Direktäthanol-, H_2 -, Kohlenwasserstoff- Brennstoffzellen)
- Batterien, insbesondere Sekundärbatterien
- Heißgas-Methanreforming zur Methanol- oder Ethanolsynthese,
- Wasserstoffherstellung aus Heißdampf
- elektrochemische Sensoren für H_2 , CH_x , NO_x , etc.
- Anwendungen in der Medizintechnik
- Anwendungen in der Elektrokatalyse

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/03911

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08J5/22 B01D69/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08J H01M B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 39 27 787 A (BAYER AG) 28 February 1991 (1991-02-28) claim 1 page 2, line 44 - line 49	1
A	POLTARZEWSKI Z ET AL: "Novel proton conducting composite electrolytes for application in methanol fuel cells" SOLID STATE IONICS, NL, NORTH HOLLAND PUB. COMPANY. AMSTERDAM, vol. 119, no. 1-4, 1 April 1999 (1999-04-01), pages 301-304; XP004164408 ISSN: 0167-2738 abstract	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 October 2000

Date of mailing of the international search report

23/10/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Niaounakis, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern: 1st Application No

PCT/EP 00/03911

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 302 494 A (KAO CORP) 8 February 1989 (1989-02-08) claims 1,3 -----	1
A	US 4 652 356 A (ODA YOSHIO ET AL) 24 March 1987 (1987-03-24) claims 1,3,4,6 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/03911

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 3927787 A	28-02-1991	CA 2023691 A JP 3086220 A	24-02-1991 11-04-1991
EP 0302494 A	08-02-1989	DE 3875548 A DE 3875548 T ES 2052648 T JP 1138237 A US 4976860 A	03-12-1992 18-03-1993 16-07-1994 31-05-1989 11-12-1990
US 4652356 A	24-03-1987	JP 1016630 B JP 1540552 C JP 57172927 A CA 1189829 A DE 3275207 D EP 0061594 A US 4661218 A	27-03-1989 31-01-1990 25-10-1982 02-07-1985 26-02-1987 06-10-1982 28-04-1987

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/03911

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08J5/22 B01D69/12

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08J H01M B01D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal, COMPENDEX

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 39 27 787 A (BAYER AG) 28. Februar 1991 (1991-02-28) Anspruch 1 Seite 2, Zeile 44 - Zeile 49 ---	1
A	POLTARZEWSKI Z ET AL: "Novel proton conducting composite electrolytes for application in methanol fuel cells" SOLID STATE IONICS, NL, NORTH HOLLAND PUB. COMPANY. AMSTERDAM, Bd. 119, Nr. 1-4, 1. April 1999 (1999-04-01), Seiten 301-304, XP004164408 ISSN: 0167-2738 Zusammenfassung --- -/-	1



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11. Oktober 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

23/10/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Niaounakis, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/03911

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 302 494 A (KAO CORP) 8. Februar 1989 (1989-02-08) Ansprüche 1,3 ---	1
A	US 4 652 356 A (ODA YOSHIO ET AL) 24. März 1987 (1987-03-24) Ansprüche 1,3,4,6 -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/03911

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 3927787 A	28-02-1991	CA 2023691 A	24-02-1991
		JP 3086220 A	11-04-1991
EP 0302494 A	08-02-1989	DE 3875548 A	03-12-1992
		DE 3875548 T	18-03-1993
		ES 2052648 T	16-07-1994
		JP 1138237 A	31-05-1989
		US 4976860 A	11-12-1990
US 4652356 A	24-03-1987	JP 1016630 B	27-03-1989
		JP 1540552 C	31-01-1990
		JP 57172927 A	25-10-1982
		CA 1189829 A	02-07-1985
		DE 3275207 D	26-02-1987
		EP 0061594 A	06-10-1982
		US 4661218 A	28-04-1987